

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: **B/C**

Branche: **CHIMIE**

Nom et prénom du candidat

SEPT. 2001

C = question de cours ; T = question de transfert ; N = application numérique

### I. Substitution du méthane par le brome 7 points (C 2)

- 1) Expliquer le rôle de l'énergie lumineuse et caractériser le type de mécanisme. C2
- 2) Montrer que la réaction peut évoluer théoriquement par deux voies distinctes. C4
- 3) Expliquer la formation d'un corps non prévu par la réaction globale. C1

### II. Composés organiques oxygénés 18 points (C8 ; T8 ; N2)

- 1) Etudier la réaction de l'éthanol avec le sodium. C3
- 2) Réactif de Tollens :
  - a) Décrire la préparation du réactif. C2
  - b) Dresser le système rédox qui traduit l'oxydation de l'éthanal par le réactif de Tollens. C3
- 3) L'analyse d'un composé organique liquide B a conduit à lui attribuer la formule brute  $C_4H_8O$ .
  - a) Par réaction du composé B avec la DNPH on obtient la formation d'un précipité jaune. Quelles sont les formules semi-développées que l'on peut envisager pour le composé B ? Nommer les différents isomères. T3
  - b) Le composé B ne réagit pas avec la liqueur de Fehling, ni avec le réactif de Tollens. A quelle famille de produits organiques B appartient-il ? Indiquer la formule semi-développée que l'on peut retenir. T1
  - c) Le produit B provient de l'oxydation ménagée d'un alcool A. Préciser son nom, sa classe, sa formule semi-développée. T1
  - d) L'alcool A réagit, en présence d'acide sulfurique, avec un monoacide carboxylique aliphatique saturé D pour donner un produit organique E de masse molaire égale à  $130 \text{ g mol}^{-1}$ .
    - i) Quelle est la fonction chimique de E ? T1
    - ii) Déterminer les formules brutes de D et de E. N2
    - iii) Ecrire les formules semi-développées et les noms de D et de E. T2

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: **B/C**

Branche: **CHIMIE**

Nom et prénom du candidat

### III. Substances azotées

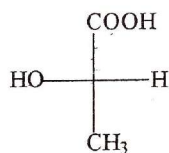
15 points (C5 ; T6 ; N4)

- 1) Action de la triéthylamine sur l'iodoéthane :
- a) Ecrire l'équation globale de la réaction et en donner une interprétation. C4
  - b) Quelle propriété des amines a-t-on mis en évidence ? C1
- 2) On donne les quatre composés suivants :
- ammoniac , triméthylamine, cyclohexylamine et aniline (phénylamine)
- a) Justifier leur caractère basique. T1
  - b) Attribuer à chaque composé son  $pK_b$ . Justifier le choix en vous basant sur la structure moléculaire de chacun des composés :  
 $pK_b = 3,30$  ;  $pK_b = 4,13$  ;  $pK_b = 4,80$  ;  $pK_b = 9,38$  T4
- 3) Pour une solution aqueuse d'éthylamine de concentration  $c_0 = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 5,93 \cdot 10^{-2}$
- a) Ecrire l'équation de la réaction de l'éthylamine avec l'eau. T1
  - b) Calculer à partir de  $\alpha$  :
    - i) la concentration en ions  $\text{OH}^-$  et le pH de la solution N2
    - ii) le  $pK_b$  du couple acide/base N2

### IV. Etude de l'acide lactique dans le sang

7 points (T3 ; N4)

- 1) Au cours d'exercices violents, l'organisme produit de l'acide (+)-lactique représenté ci-dessous en projection de Fischer :



## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: **B/C**

Branche: **CHIMIE**

Nom et prénom du candidat

---

---

- a) Cet isomère de l'acide lactique (HLac) appartient-il à la série D ou L ? T1  
b) Appliquer la nomenclature CIP à ce composé.  $(-COOH > -CH_3)$  T1
- 2) A 37°C le  $pK_a$  du couple HLac/Lac<sup>-</sup> est 3,86. Cet acide se retrouve dans le sang, où il réagit avec le couple  $CO_2 + H_2O / HCO_3^-$  de  $pK_a = 6,10$  à 37°C.
- a) A 37°C 1 litre de sang normal contient 0,027 mol d'ion  $HCO_3^-$  et 0,0014 mol de  $CO_2$  dissous ; en déduire le pH du sang normal. N2  
b) Au cours d'un effort prolongé l'organisme d'un athlète produit de l'acide lactique. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit alors dans le sang (on la supposera totale). T1  
c) La quantité d'acide lactique qui se forme est évaluée à  $8 \cdot 10^{-4}$  mol par litre de sang. Calculer les nouvelles concentrations en  $HCO_3^-$  et en  $CO_2$  dissous. En déduire le pH du sang immédiatement après la réaction. N2

### V. Etude d'un vinaigre

13 points (T3 ; N10)

L'étiquette d'un vinaigre d'alcool du commerce indique 8° (le degré d'acidité exprime la masse, en grammes, d'acide éthanóique pur contenu dans 100 g de vinaigre). On se propose de déterminer expérimentalement la concentration molaire en acide éthanóique de ce vinaigre.

- 1) On prépare une solution S en diluant le vinaigre 10 fois.  
Ensuite on prélève 20 cm<sup>3</sup> de cette solution S que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M. L'équivalence acido-basique est obtenue, quand on a versé 26,6 cm<sup>3</sup> de solution de base.
- a) Ecrire l'équation de la réaction de dosage. T1  
b) Calculer la concentration molaire du vinaigre à partir de la réaction de titrage. N1  
c) Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Comparer le résultat à l'indication initiale. (On donne :  $\rho_{\text{éthanóique}} = 1,01 \text{ g/cm}^3$ ) N2

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2001

Section: **B/C**

Branche: **CHIMIE**

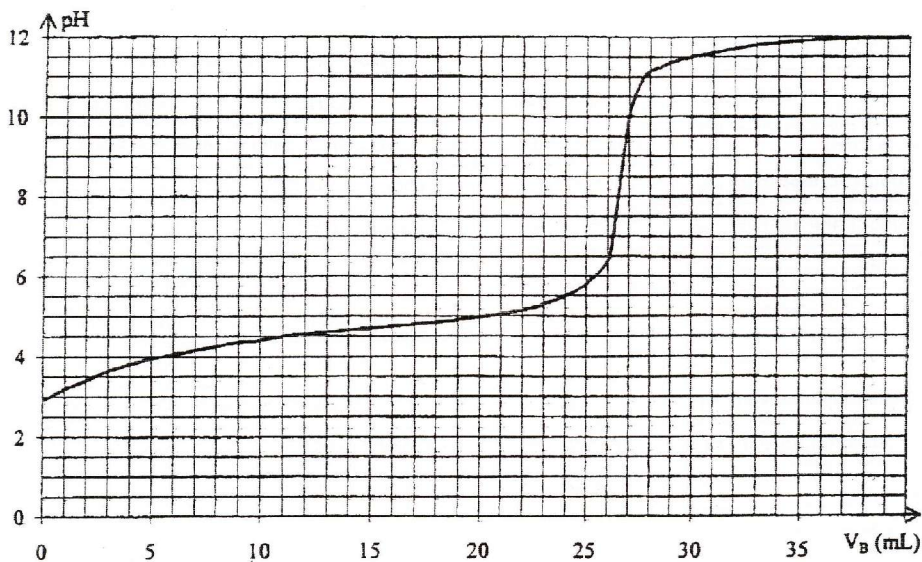
Nom et prénom du candidat

---



---

2) La courbe d'évolution du pH est donnée ci-dessous :



- a) A partir du graphique déterminer approximativement la valeur du pH au point d'équivalence. N1
- b) Si le dosage était réalisé sans pH-mètre quel indicateur coloré de la liste suivante faudrait-il choisir ? Justifier le choix. T2

Indicateur coloré	Zone de virage
méthylorange	3,2-4,4
rouge de méthyle	4,4-6,2
bleu de bromothymol	6,0-7,6
phénolphtaléine	8,2-9,8

- c) A l'aide de la courbe, déterminer approximativement la valeur du  $pK_a$  du couple acide/base dosé et vérifier, grâce au tableau des  $pK_a$  donné, que le vinaigre contient effectivement de l'acide éthanóique. N1
- d) Vérifier la valeur du pH au point d'équivalence par un calcul. N3
- e) Calculer le pH de la solution après addition de  $30 \text{ cm}^3$  de base. N2

Corrigé

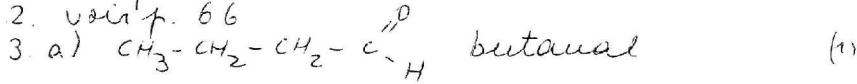
I. } voir p. 38

C2  
C4  
C1

(7)

II. 1. voir p. 52  
2. voir p. 66

C3  
C5



T3

b) B = alcène (3)

T1

c) butan-2-ol (alc. I)  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$

T1

d)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-C}_4\text{H}_9$  E = estère

T1

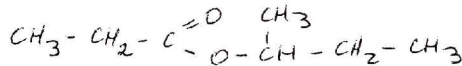
$12n + 2n + 102 = 170 \Leftrightarrow n = 2$

N2

D = propanoïque  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(=\text{O})\text{OH}$

E = propanoate de 1-méthylpropyle

T2

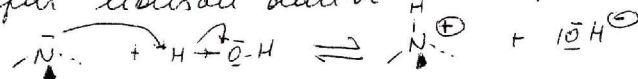


(18)

III. 1. voir p. 83

C5

2. a) doublet él. libre sur N  $\Rightarrow$  fixation de  $\text{H}^+$  par liaison dative



T1

b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}$   $\text{pK}_b = 3,30$  (1)

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$   $\text{pK}_b = 4,13$  (2)

$\text{NH}_3$   $\text{pK}_b = 4,80$  (3)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$   $\text{pK}_b = 9,38$  (4)

pour (1) et (2) effet I+

$\Rightarrow$  basicité ↑ par

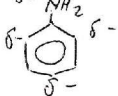
rapport à  $\text{NH}_3$

pour (2) encombre-

ment stérique

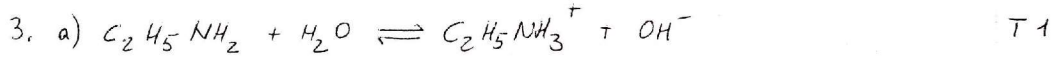
$\Rightarrow$  basicité (2) < basicité (1)

pour (4) : effet M+



doublet moins disponible sur N

$\Rightarrow$  basicité (4) < basicité (3)



b) i)  $[OH^-] = \alpha C_0 \Leftrightarrow [OH^-] = 5,93 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15$

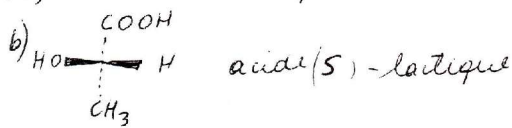
$\Leftrightarrow [OH^-] = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  N2  
 $pOH = -\log 8,9 \cdot 10^{-3} \Leftrightarrow pOH = 2,05 \Leftrightarrow pH = 11,95$

ii)  $K_b = \frac{\alpha^2 C_0}{(1-\alpha)} \Leftrightarrow K_b = \frac{(5,93 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,15}{1 - 5,93 \cdot 10^{-2}}$  N2

$\Leftrightarrow K_b = 5,61 \cdot 10^{-4} \Leftrightarrow pK_b \approx 3,25$

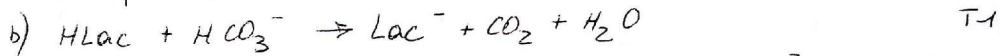
(15)

iv) 1. a) acide L-lactique T1



2. a)  $pH = pK_a + \log \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2(aq)}} \Leftrightarrow pH = 6,10 + \log \frac{0,027}{0,0014}$  N2

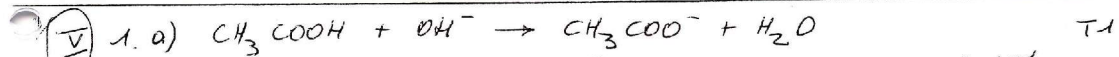
$\Leftrightarrow pH = 6,10 + 1,29 \Leftrightarrow pH = 7,39$



c)  $[H\text{CO}_3^-] = 0,027 - 8 \cdot 10^{-4} \Leftrightarrow [H\text{CO}_3^-] = 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  N2

$[CO_2(aq)] = 0,0014 + 8 \cdot 10^{-4} \Leftrightarrow [CO_2(aq)] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$pH = 6,10 + \log \frac{2,62 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow pH = 6,10 + 1,08 \Leftrightarrow pH = 7,18$  (7)



b)  $C_0\text{CH}_3\text{COOH} = \frac{0,1 \cdot 26,6 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow C_0 = 0,133 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  N1

$C_{\text{vinaigre}} = 10 \cdot 0,133 \Leftrightarrow C_{\text{vinaigre}} = 1,33 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

c) m vinaigre dans 1 l :  $1,33 \cdot 60 = 79,8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

m de 1 l de vinaigre :  $1000 \cdot 1,01 = 1010 \text{ g}$  N2

degré d'acidité  $\frac{79,8 \cdot 100}{1010} \approx 7,9^\circ (\sim 8^\circ)$

2. a)  $pH \approx 8,7$  méthodes des  $t_{\frac{1}{2}}$  N1

b) phénolphtaléine, car sa zone de virage encadre le pH au P.E. T2